Nebenvalenzbindung und Farbe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Von

Wilhelm Brunnert

aus Bochum.

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen

1930

Referent: Privatdozent Dr. R. Wizinger.

Korreferent: Prof. Dr. Dr. h. c. P. Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Die vorliegende Arbeit wurde am Chemischen Institut der Universität Bonn ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozenten Dr. R. Wizinger, sage ich für das rege Interesse, das er dem Fortgange meiner Arbeit entgegenbrachte, und für seine hilfsbereite Unterstützung, die er mir angedeihen ließ, aufrichtigst meinen ehrerbietigen Dank.

Zugleich erlaube ich mir, Herrn Professor Dr. Dr. h. c. P. Pfeiffer für das Wohlwollen, das er mir bei der Ausführung der Arbeit zuteil werden ließ, ergebenst zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548917_0157

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

A. Theoretischer Teil 9

B. Experimenteller Teil.

I. Salze des Dixanthylens 25

1. Salol 25
2. Xanthon 25
3. Phenylsalicylsäure 26
4. Überführung der Phenylsalicylsäure in Xanthon 26
5. Dixanthylen 26
6. Dixanthylenperbromid 27
7. Dixanthylentetrajodid 27
8. Versuche zur Darstellung von Dixanthylensalzen nach Werner 27
9. Versuche zur Darstellung des Dixanthylennitrats 28
10. Dixanthylensalze:
   a) Dixanthylennitrat 29
   b) Dixanthylenperchlorat 29
   c) Dixanthylenborfluorid 29
   d) Eisenchloriddoppelsalz 30
   e) Goldchloriddoppelsalz 30
   f) Platinchloriddoppelsalz 30
   g) Quecksilberchloriddoppelsalz 31
11. Versuch zur Darstellung des Chlorids 32
12. Reaktion mit $AgClO_4$ 32
13. Versuche, das Dixanthylenperjodid aus Dixanthylennitrat und Natriumpolyjodid herzustellen 32
14. Verhalten des Perbromids gegen konz. H_2SO_4 33

II. Salze des ß-Dinaphthoxanthydrols 33

1. ß-Methyldinaphthoxanthen 33
2. Oxydation des ß-Methyldinaphthoxanthens zum ß-Dinaphthoxanthon 33
3. Dioxy-ß-dinaphthylmethan 34
4. ß-Dinaphthoxanthen 34
5. Versuche zur Oxydation des ß-Dinaphthoxanthens zum ß-Dinaphthoxanthon 35
6. Versuche zur Reduktion des ß-Dinaphthoxanthons 36
7. Versuche zur Darstellung von Farbsalzen aus ß-Dinaphthoxanthen 36

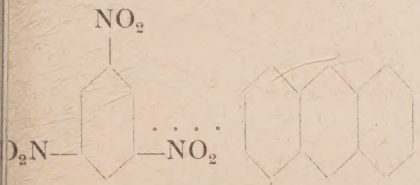
Seite

8. ß-Dinaphthoxanthyliumsalze:
   a) ß-Dinaphthoxanthyliumnitrat 37
   b) ß-Dinaphthoxanthyliumperchlorat 38
   c) Zinkchloriddoppelsalz 38
   d) Quecksilberchloriddoppelsalz 38
   e) Eisenchloriddoppelsalz 38
   f) Goldchloriddoppelsalz 39
   g) Platinchloriddoppelsalz 39
   h) ß-Dinaphthoxanthyliumbromid 40
   i) ß-Dinaphthoxanthyliumjodid 40
9. Verseifungsversuche zur Gewinnung der Farbbase (Pseudobase) 41
10. Reduktion der Pseudobase zum ß-Dinaphthoxanthen . . . 41
11. Versuch zur Darstellung von ß-Dynaphthodixanthylen. — Bromieren von ß-Dinapythoxanthen 41

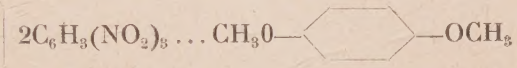
III. Salze des Thiodixanthylens 42
1. Thioxanthon 42
2. Thiodixanthylen 43
3. Thiodixanthylensalze:
   a) Thiodixanthylenhexabromid 43
   b) Thiodixanthylenperjodid 44

Theoretischer Teil.

Zahlreiche organische Molekülverbindungen zeichnen sich durch tiefe Farbe aus. Es sei erinnert an die Additionsverbindungen von Polynitrokörpern mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen, an die große Klasse der Chinhydrone, ferner an die „halochromen" Molekülverbindungen ungesättigter Ketone mit Zinntetrachlorid und ähnlichen Metallhalogeniden. Aus der großen Zahl seien einige Beispiele herausgegriffen [1]):

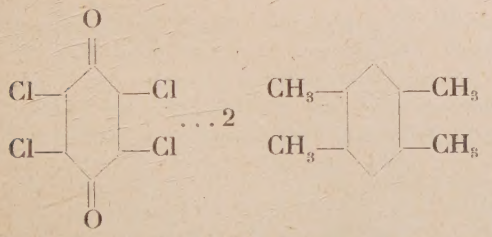


scharlachrot

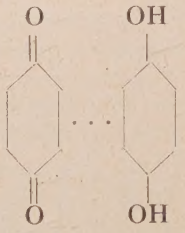


hellrot

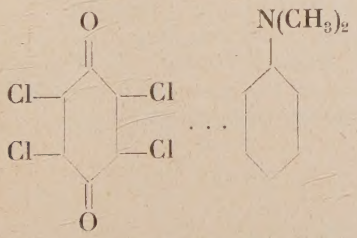
schwarz



leuchtend rot



schwarzgrün



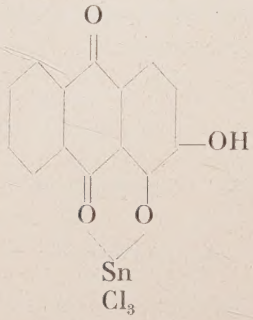
dunkelblau

[1]) Die folgenden Beispiele sind dem Werke P. Pfeiffer, Molekülverbindungen, 2. Aufl., Stuttgart 1927 (Verlag Enke) entnommen.

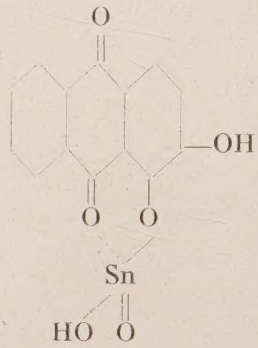
$C_6H_5 . CH{=}CH{-}CH{=}CH$
$C_6H_5 . CH{=}CH{-}CH{=}CH$ $\rangle C{=}O$ $\xrightarrow{SnCl_4}$ schwarz

$C_6H_5 . CH{=}CH{-}CH{=}NH$
$C_6H_5 . CH{=}CH{-}CH{=}CH$ $\rangle C{=}O$

Nahe verwandt mit den Metallsalzverbindungen der Ketone sind bekanntlich die nach P. Pfeiffer als innere Komplexsalze aufzufassenden Farblacke [2]), z. B.:



violettschwarz



orangerot

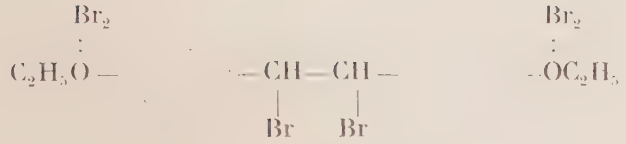
In diesen Verbindungen sind die Komponenten durch Nebenvalenzbindung miteinander verknüpft. Daher wurde verschiedentlich die Ansicht ausgesprochen, daß Nebenvalenzbindung Ursache der Farbe sei und manche Forscher gingen so weit, aus der Tatsache der Farbigkeit auf das Vorhandensein von Nebenvalenzbindung zu schließen.

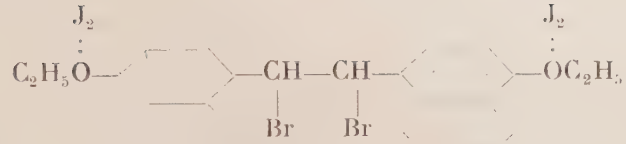
Im Jahre 1906 machten Hantzsch und Denstorff [3]) die Beobachtung, daß nicht nur das Diaethoxydinaphthostilben, sondern auch das Dibromid des p-p'-Diaethoxydinaphthostilben mit Brom und Jod tieffarbige Verbindungen geben. In diesen Perhalogeniden sollten, da im Dibromid des Diäthoxydinaphthostilbens keine Äthylendoppelbindung mehr vorhanden ist, das Brom und Jod sich durch Nebenvalenzbindung an die Sauerstoffatome der Äthoxylgruppen angelagert haben. Hantzsch und Denstorff schreiben ihren neuen Verbindungen folgende Konstitutionsformeln zu:

---

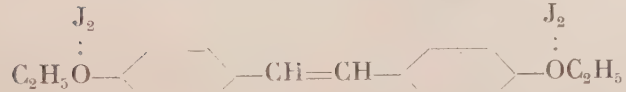
[2]) Näheres siehe die Betrachtungen von P. Pfeiffer, l. c. Daselbst weitere Literaturangaben.

[3]) Hantzsch und Denstorff, A. **349**, 1 u. ff. (1906).

I. 

II. 

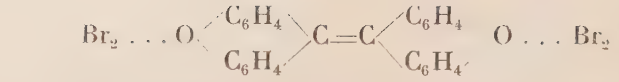
III.

IV. 

Die Analysenergebnisse von Verbindung I liegen zwischen den Werten für $C_{26}H_{24}O_2Br_4$ (46,17% Br) und $C_{26}H_{24}O_2Br_6$ (56,56% Br). Gefunden sind 47,46% Br und 50,3% Br. Verbindung III wurde nicht analysenrein isoliert; ihre Zusammensetzung wurde mit Vorbehalt, wie angegeben, angenommen. Die Verbindungen sind alle violettschwarz bis blauschwarz. Die tiefe Farbe führte H a n t z s c h auf das Vorhandensein von Nebenvalenzbindung zurück. In der gleichen Arbeit beschreiben die genannten Forscher auch tieffarbige Anlagerungsprodukte von Brom und Jod mit Dixanthylen. Sie erhielten folgende Verbindungen:

$$C_{26}H_{16}O_2Br_4$$
$$C_{26}H_{16}O_2J_4$$
$$C_{26}H_{16}O_2J_8?_{10}?$$

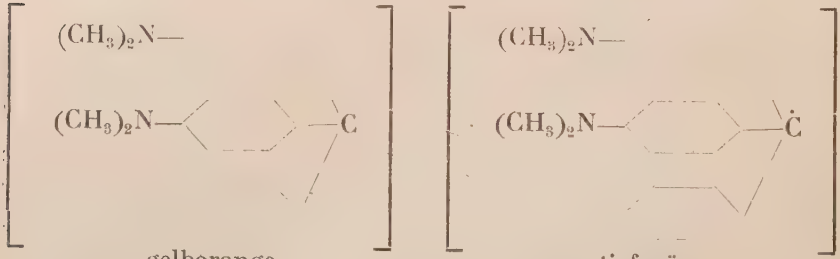
Auch in diesen Verbindungen sollte das Halogen durch Nebenvalenz mit dem ätherartigen Brückensauerstoff verknüpft sein, im Sinne der Formel:



Auch hier sollte sich die Farbe aus dem Vorhandensein von Nebenvalenzbindungen erklären.

Hantzschs theoretsiche Folgerungen — besonders am Beispiel des Diäthoxydinaphtostilbendibromids — waren einwandfrei und überzeugend. Immerhin warf Reddelien[4]) im Jahre 1915 die Frage auf, ob es nicht irgendwie möglich wäre, trotz allem in der Äthylenlücke die addierende Stelle zu sehen; er untersuchte aber das Problem nicht weiter. Die Anschauung, daß Nebenvalenzbindung direkt Farbe verursache, ist bis in die neueste Zeit gelegentlich immer wieder aufgetaucht.

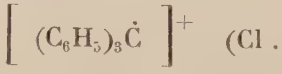
Nach den neueren Anschauungen über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe[5]) sind als Ursache der Farbe anzusehen koordinativ ungesättigte Atome, deren Wirksamkeit durch den Übergang in den ionisierten Zustand sehr erheblich gesteigert wird. Dies sei am Beispiel des Malachitgrüns verdeutlicht:



gelborange tiefgrün

Das Radikal des Malachitgrüns ist im Gegensatz zur farblosen Leukobase schon gelborange. Der Übergang in den ionoiden Zustand bedingt eine sprunghafte Farbvertiefung zu tiefgrün.

Nebenvalenzbindung als solche soll nach den neueren Anschauungen Farbe nicht bedingen können. Die Nebenvalenzbindung kann höchstens indirekt Farbe hervorrufen. So geht das farblose, nicht ionoide Triphenylchlormethan durch Addition von Zinntetrachlorid über in das tieffarbige

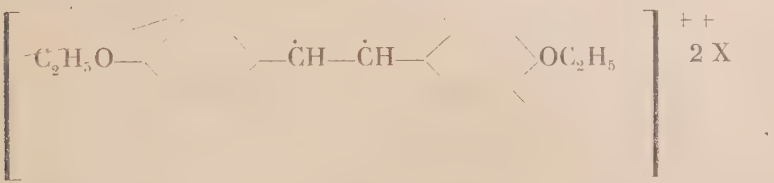


[4]) Reddelien, J. pr. **91**, 222 (1915).
[5]) W. Dilthey und R. Wizinger, J. pr. **118**, 321 ff (1928); daselbst Angabe weiteren Schrifttums.

über. Durch die Anlagerung des $SnCl_4$ an das Chloratom ist dieses Bestandteil eines stark elektronegativen Komplexes geworden, und die Verbindung ist dadurch in den ionoiden Zustand übergegangen. Damit hat sich das positive Triphenylmethylion herausgebildet, in dem Hauptchromophor das koordinativ ungesättigte ionoide Zentralatom ist. Nicht die Nebenvalenzbindung an sich, sondern das ionoide Zentralatom ist für die Farbe verantwortlich zu machen.

Zu diesen Anschauungen standen die Angaben Hantzschs in einem derartigen Widerspruche, daß eine nochmalige Bearbeitung dieser Stoffe notwendig erschien. Sollte sich nämlich herausstellen, daß Hantzsch und Denstorff im Rechte waren, so wäre die neue Farbtheorie in ihren Grundlagen erschüttert gewesen.

Zunächst untersuchte O. Lücker die farbigen Derivate des Diäthoxydinaphthostilbens bzw. seines Dibromids. Das Ergebnis war: Die Addition des Broms bzw. Jods erfolgt nicht am Äthoxylsauerstoff, sondern an den beiden Bromatomen des Dibromids. Dadurch werden diese in den Ionenzustand übergeführt. Die tieffarbigen Verbindungen sind also Dicarboniumsalze im Sinne der Formel:

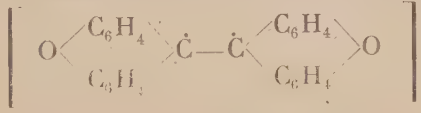


wobei X ein Perhalogenidion bedeutet.

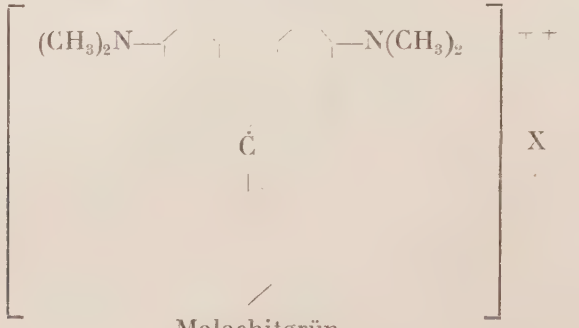
Die Beweisführung stützt sich auf folgende Tatsachen:

1. Das Diäthoxydinaphthostilbendibromid zeigt völlige Analogie mit dem Triphenylchlormethan. (In flüssigem SO_2 Farbe und Ionisation, mit H_2SO_4 Entwicklung von HBr, mit Metallhalogeniden Bildung tieffarbiger Komplexsalze.)
2. Das Anion X (siehe obige Formel) läßt sich durch Reste ersetzen, die unmöglich durch Nebenvalenz, sondern nur ionoid gebunden sein können, z. B. ClO_4.
3. Andere auxochromhaltige Stilbene, z. B. Diaminostilben, geben entsprechende salzartige tieffarbige Verbindungen.

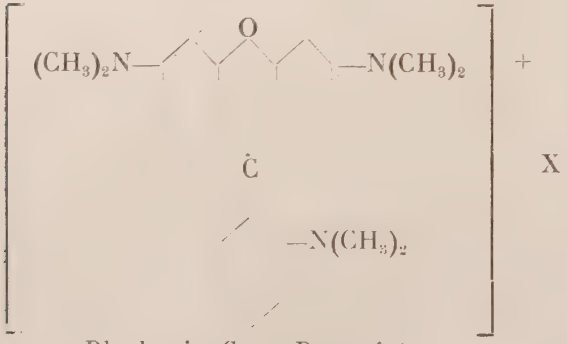
Nach den bisherigen Ergebnissen liegt der Verdacht nahe, daß die erwähnten Perhalogenide des Dixanthylens keine Molekülverbindungen, sondern Dixanthyliumsalze sind, im Sinne der Formel:



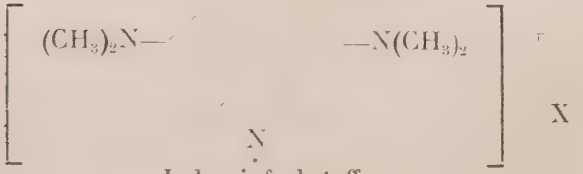
Die Dixanthyliumsalze gehören zur Klasse der Tetraphenyläthanfarbstoffe. Die Brückensauerstoffatome wirken als positivierende Auxochrome. Die Beziehung zu den Tetraphenyläthanfarbstoffen ist die gleiche wie die des Rhodamins bzw. Rosamins zum Malachitgrün oder der Oxazinfarbstoffe zu den Indaminen:



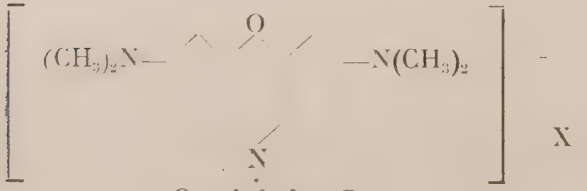
Malachitgrün



Rhodamin (bzw. Rosamin)

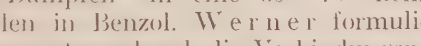


Indaminfarbstoff



Oxazinfarbstoff

Schon im Jahre 1901 hatte A. Werner[6]) sich mit der Darstellung von Dixanthyliumsalzen beschäftigt. Durch Reduktion von Xanthon in Eisessig mit Zink und Bromwasserstoff erhielt Werner einen „Brei braunroter Kristalle", die sich in Wasser mit gelber Farbe lösten. Die Analyse (C- und Br-Bestimmung) ergab Werte, wie sie die Formel $C_{26}H_{16}O_2ZnBr_4$ verlangt. Durch doppelten Umsatz mit Chlorsilber war aus seinem Zinkbromiddoppelsalz das Chlorid erhältlich und daraus mit Eisenchlorid das gut kristallisierende Eisenchloriddoppelsalz. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes scheide sich auf Zusatz von Salpetersäure das Nitrat in derben braunen, bläulich glänzenden Kristallen aus. Die Analyse (C- und N-Bestimmung) stimmt auf die Formel $C_{26}H_{16}O_2(NO_3)_2$. Das Dixanthyliumnitrat erhält Werner auch durch Behandeln einer heißen Lösung von Dixanthylen mit Natriumnitrit oder durch Einleiten von „salpetrigen Dämpfen" in eine 60°–70° heiße Aufschlämmung von Dixanthylen in Benzol. Werner formuliert, den damaligen Anschauungen entsprechend, die Verbindungen als Dioxoniumsalze:



Leider faßt er sich außerordentlich kurz, besonders bedauerlich ist dies bei der Besprechung des Bromids, das aus dem Nitrat durch Verreiben mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure erhalten wird. (Analytische Daten fehlen.)

Es stellte sich nun die Aufgabe, die von Hantzsch und Densstorff einerseits, von A. Werner andererseits, beschriebenen Verbindungen herzustellen und zu untersuchen, ob die Perhalogenide Hantzschs zur Klasse der Wernerschen Dixanthyliumsalze gehören oder nicht.

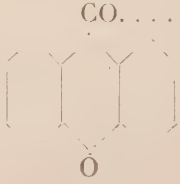
Dixanthylen wurde nach von Kostanecki (B **28**, 2310) durch Reduktion von Xanthon mit Zinkstaub und Eisessig dargestellt.

Xanthon erhielt ich nach Seifert (Vanino, Bd. II, S. 548) aus Salol, welch letzteres nach seinen im J. pr. (2), **31**, 472 enthaltenen Angaben aus Salicylsäure, Phenol und Phosphoroxychlorid bereitet wurde. Die von Perkin in den B. **16**, 339 angegebene Xanthondarstellung durch Destillation von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid erwies sich als viel weniger zweckmäßig. Gräbe stellte Xanthon durch Wasserabspaltung aus Phenylsalicylsäure mit konz. Schwefelsäure her. Doch liegen hier die Schwierigkeiten in der Umwandlung

[6]) Werner, B. **34**, 3307.

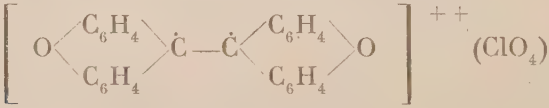
des Salols in Phenylsalicylsäure. Es tritt starke Verharzung ein. Durch häufiges Umlösen in Natronlauge und fraktionierte Fällung mit kalter, verdünnter Salzsäure ließ sie sich völlig rein erhalten. (B. **21**, 503). Die Umwandlung der Phenylsalicylsäure in Xanthon verlief quantitativ.

Wie erwähnt, gibt Werner an, daß aus Dixanthylen, durch Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessigaufschlämmung und Kochen mit Säuren, Dixanthyliumsalze zu erhalten seien. Trotz zahlloser Versuche erhielt ich so stets faserige, fast farblose Produkte, die bei genau 174°, dem Schmelzpunkt des Xanthons, schmelzen. Nur beim Umsatz mit rauchender Salzsäure wurde ein anderes Produkt erhalten: Fast farblose Nadeln, die vor dem Schmelzen ein Gas abgaben, dann aber auch den scharfen Schmelzpunkt 171° zeigten. Ich vermute hierin ein Additionsprodukt von HCl an Xanthon:

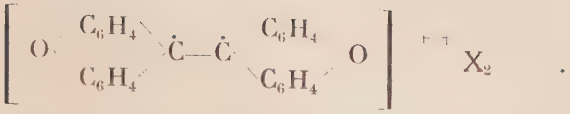


Die Analyse stützt diese Annahme. Theoretischer Chlorgehalt: 15,2%; gefunden: 15,32%.

Beim Behandeln von Dixanthylen mit Eisessig und Natriumnitrit entstand in Übereinstimmung mit den Angaben Werners eine gelbe Lösung. Diese Lösung gab mit einer wässerigen $NaClO_4$-Lösung eine rote Fällung. $HgCl_2$ und HBF_4-Säure erzeugten ebenfalls rote Niederschläge. Diese Fällungen waren sehr geringfügig. Nach häufiger Wiederholung war eine zur Analyse ausreichende Menge Perchlorat gewonnen. Die Analyse bestätigte die Formel:



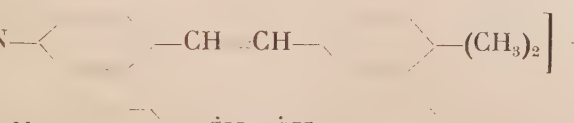
Die Versuche, $NaNO_2$ durch H_2O_2 zu ersetzen, blieben erfolglos. Mit konz. Salpetersäure entstand eine goldgelbe Lösung, die immer tiefer farbig, zuletzt tiefrot wurde. Es trat aber bald heftige NO_2-Entwicklung ein, und ich erhielt Xanthon. Offenbar war die Temperatur zu hoch. Bei gewöhnlicher Temperatur trat jedoch keine Reaktion ein. Als günstigste Temperaturgrenze fand ich 60° bis 65°. Aus der so erhaltenen tiefroten Lösung erhielt ich ein kristallisiertes rotes Nitrat. Ferner wurde das Perchlorat, das Borfluorid und Doppelsalze mit $HAuCl_4$, H_2PtCl_6, $FeCl_3$ und $HgCl_2$ dargestellt. Sie entsprachen der allgemeinen Formel:



Die Farbe der Salze war orangerot bis rot. Die Dixanthyliumsalze mit farblosen Anionen sind durchweg rot. Höchstwahrscheinlich sind die von W e r n e r erhaltenen fast farblosen und braunen Produkte mehr oder weniger zersetzt.

Es gelang bis jetzt nicht, Dixanthylenchlorid darzustellen. Offenbar ist der Komplex des Dixanthylens ähnlich wie Tetraphenyläthylen nicht positiv genug, ein beständiges, ionoides Chlorid zu geben.

Von O. L ü c k e r wurde gefunden, daß stark positivierte Stilbene und verwandte Verbindungen in geeigneten Lösungsmitteln mit Silbersalzen die entsprechenden Salze bilden unter Abscheidung von metallischem Silber. Das Äthylen nimmt offenbar die elektrische Ladung des Ag'-Ions auf, wohingegen das Ag'-Ion in den atomaren Zustand übergeht:



Das Äthylen ist in diesem Verhalten mit einem unedlen Metalle zu vergleichen. Das Dixanthylen ist jedoch nicht positiv genug, um diese Reaktion zu geben.

Die Tatsache, daß die als Dixanthyliumsalze angesprochenen Verbindungen die gleiche Farbe besitzen, wenn das Anion farblos ist, und die Fähigkeit zu normalen doppelten Umsetzungen beweisen zur Genüge den Salzcharakter, abgesehen davon, daß eine Verbindung wie

$$\left[\text{Dixanthylen}\right] 2\ ClO_4$$

unmöglich eine Molekülverbindung sein kann.

Nun mußte der Salzcharakter des von H a n t z s c h beschriebenen ziegelroten Perbromids und schwarzen Perjodids erwiesen werden. Am nächstliegenden war es, zu versuchen, diese Verbindungen durch doppelten Umsatz, etwa mit $AgClO_4$, in das rote Perchlorat zu überführen. Da jedoch alle drei ziemlich gleiche Löslichkeitsverhältnisse zeigen, ist auf diese Weise ein Umsatz nicht möglich. (Siehe Tabelle).

Lösungsmittel	Tetrabromid		Tetrajodid		Perchlorat	
Eisessig	—	schwach gelb	w. l.	tief rotbraun	—	farblos
Alkohol	—	gelb	kalt: — h.: swl.	farblos braun	—	farblos
Aether	—	farblos	—	farblos	—	farblos
Aceton	—	Lsgm. farb. Subst. wird tiefrot	l.	rotbraun	—	farblos
Cloroform	—	schwach gelblich	—	farblos	—	farblos
Nitromethan	kalt: — h.: swl.	gelblich gelb	swl.	braun	—	—
Acetonitril	kalt: — h.: l.	farblos gelb	Zersetzung	weiß Nd. unl. in Acetonitr.	Zersetzung	weiß. Flocken Lsgm. orange
Pyridin	l. l.	tiefrot	l. beim Erwärmen	tiefrotbraun	l. beim Erwärmen	rotbraun

Dann blieb zu versuchen, umgekehrt die Polyhalogenide durch doppelten Umsatz des Nitrats mit Alkalihalogenid zu gewinnen. Die Versuche zeitigten ein recht interessantes Ergebnis. Beim Umsatz von Dixanthyliumnitrat mit Natriumjodid war ein Dijodid zu erwarten, das, wie die anderen Salze, rot sein mußte. Es fiel auch zuerst ein orangeroter Niederschlag, der in geringer Menge schwarze Teilchen vom Aussehen des Hantzschen Tetrajodids enthielt. Nach kurzem Schütteln mit überschüssigem Natriumjodid wurde der Niederschlag gelblich und die Lösung braun. Der Niederschlag erwies sich als reines Dixanthylen; die Lösung enthielt Natriumpolyjodid. Das nach Hantzsch dargestellte Perjodid gibt, wie ein Versuch lehrte, an Jodnatrium tatsächlich sein gesamtes Jod ab:

$$\left|C_{26}H_{16}O_2\right|J_4 + NaJ \rightarrow C_{26}H_{16}O_2 + NaJ_5 .$$

Beim doppelten Umsatz verlaufen also folgende Reaktionen:

1. $\left|C_{26}H_{16}O_2\right|^{+} + 2NO_3 + 2NaJ \rightarrow \underset{\text{orangerot}}{\left|C_{26}H_{16}O_2\right|^{+} + 2J} + 2NaNO_3$

2. $\left[C_{26}H_{16}O_2\right]^{+}{}^{-} + 2J + NaJ \rightarrow C_{26}H_{16}O_2 + NaJ_X$

orangerot — gelblich

3. $2\left[C_{26}H_{16}O_2\right]^{+}{}^{-} + 2J \rightarrow \left[C_{26}H_{16}O_2\right]^{+}{}^{+}(J_4)^{--} + C_{26}H_{16}O_2$

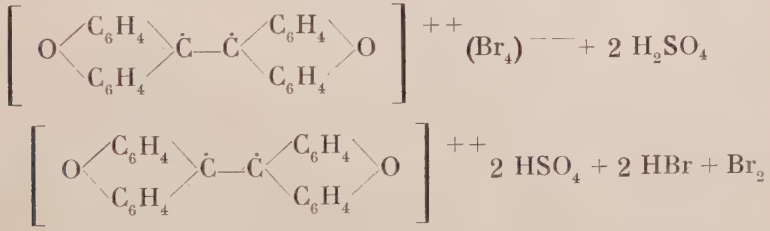
orangerot — schwarz

4. $\left[C_{26}H_{16}O_2\right]^{++}(J_4)^{--} + NaJ \rightarrow C_{26}H_{16}O_2 + NaJ_X$

schwarz — gelblich

Das Tetrajodid könnte vielleicht auch entstehen aus dem Nitrat mit Natriumpolyjodid. Doch ist seine Bildung durch Disproportionierung des Dijodids im Sinne der Reaktion 3 wahrscheinlicher, da in der Tetraphenyläthanreihe solche Disproportionierungen schon beobachtet wurden [7]). Der Versuch zeigt auf jeden Fall, daß durch doppelten Umsatz ein Jodid erhalten wird, das sich im Aussehen und im Verhalten wie das Hantzsch sche Produkt verhält.

Viel einfacher und überzeugender ließ sich nachweisen, daß das Tetrabromid von Hantzsch ein Dixanthyliumperbromid ist. Zunächst ist die Farbe der Verbindung ähnlich der der anderen Dixanthyliumsalze (lediglich etwas dunkler), dann entwickelt es mit konz. Schwefelsäure augenblicklich Bromwasserstoff in Strömen. Dies Verhalten spricht klar für die Salznatur:



während aus einer Molekülverbindung:

sich bestenfalls nur freies Brom abscheiden könnte.

Eigenartig mag vielleicht die Zusammensetzung 1 Dixanthylen, 1 Br bzw. 1 Jod erscheinen. Derartige Polyhalogenide mit einer geraden Anzahl von Halogenatomen pro Ladung sind schon ver-

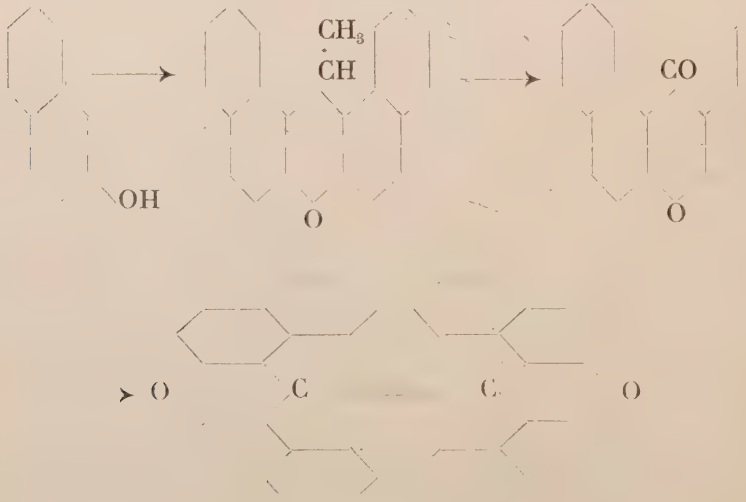
[7]) R. Wizinger, Privatmitteilung.

schiedentlich beobachtet worden, z. B. Brucin . . HJ_2, Morphin . . HJ_2, $[Cu(NH_3)_4]$ J_4 [8]). Eine solche Zusammensetzung spricht also keinesfalls gegen die Salznatur. Doch sei gesagt, daß im Jahre 1924 F. Arndt das Hantzschsche Bromid nochmals untersuchte und fand (auf Grund einer vollkommeneren Analysenmethode), daß es nicht ein Tetrabromid, sondern ein Hexabromid ist. Auf Grund dieses Befundes wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die Verbindung wohl ein Dioxoniumsalz sei.

Nach alle dem darf die Auffassung als gesichert gelten, daß nicht Nebenvalenzbindung, sondern das Vorhandensein koordinativ ungesättigter ionoider C-Atome Ursache der Farbe in den besprochenen Perhalogeniden ist.

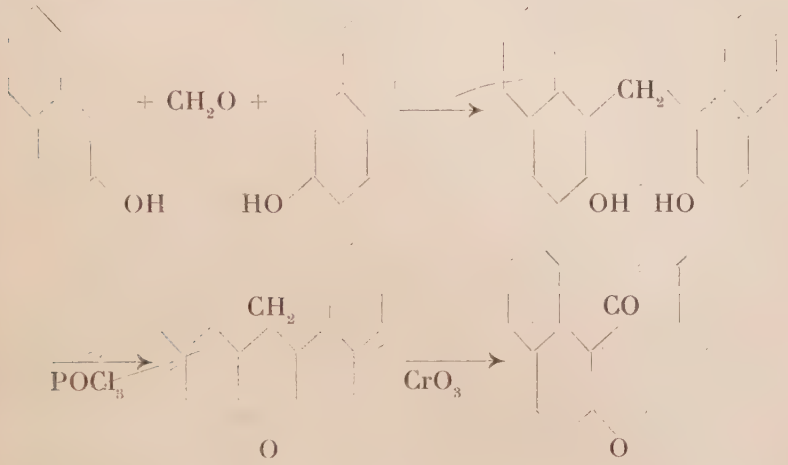
Es war nun unser Bestreben, weitere Salzreihen ähnlicher Konstitution herzustellen, und zwar sollten die Dinaphthodixanthyliumsalze dargestellt werden. Es war folgender Weg gedacht:

ß-Naphthol wird mit Paraldehyd kondensiert und das entstehende 9-Methyl-ßß-dinaphthoxanthen mit CrO_3 in Eisessiglösung zum ß-Dinaphthoxanthon oxydiert, welches in analoger Weise wie Xanthon mit Zinkstaub und Eisessig reduziert werden sollte:



[8]) P. Pfeiffer, Molekülverbindungen.

Die Kondensation von ß-Naphthol mit Paraldehyd[9]) gelang vorzüglich, doch führte die Oxydation mit CrO_3 zu einem dunklen, grauschimmernden Produkt. Das Keton ist beschrieben als leichte, graue, silberglänzende Blättchen. Da die erhaltenen Produkte nicht befriedigten, versuchte ich, das Keton durch Oxydation von ß-Dinaphthoxanthen darzustellen:



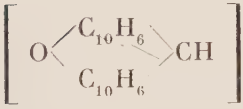
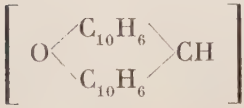
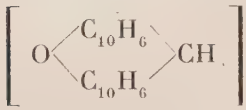
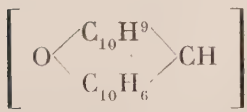
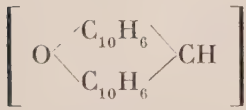
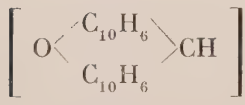
Die Kondensation von ß-Naphthol mit Formaldehyd wurde nach: Abel[10]), der Sauerstoff-Ringschluß durch Erhitzen mit Phosphoroxydchlorid in Xylollösung, nach: Wolff[11]), ausgeführt. Die Oxydation des ß-Naphthoxanthens bereitete viele Schwierigkeiten. Oxydierte ich in großer Verdünnung mit CrO_3 in Eisessiglösung, so erhielt ich das Keton in Form kleiner, rotbrauner Kristalle vom Schmelzpunkt 194°. Bei größerer Konzentration führte die Oxydation zu gefärbten Produkten (blauviolett, rosa, braun); die Schmelzpunkte lagen zwischen 174° und 185°.

Das bei 194° schmelzende Keton wurde zu Reduktionsversuchen angewandt. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erhielt ich ß-Naphthoxanthen (ein Mischschmelzpunkt ergab keine Depression). Auch andere Reduktionsmittel, wie Natriumamalgam und Jodwasserstoffsäure, führten zum ß-Naphthoxanthen. Der Grund für den Mißerfolg dürfte darin zu suchen sein, daß im ß-Dinaphthodixanthylen die Äthylenkohlenstoffatome weit auseinander liegen würden, so daß

[9]) Clauss und Ruppel, J. pr. **41,** 49.
Claisen, A. **237,** 270.
Delépine, Bl. (3) **25,** 578.
[10]) Abel, B. **25,** 3477; vgl. Hosaeus, B. **25,** 3213, Wolff, B. **26,** 84.
[11]) Wolff, B. **26,** 84.

diese „sterische Hinderung" die Bildung des Äthylens erschwert oder ganz unmöglich macht. So mag sich die auffallend leichte Bildung des ß-Dinaphthoxanthens erklären.

Die Untersuchungen hatten also nicht zu dem gewünschten Ziel geführt; jedoch fand ich bei dieser Gelegenheit einen neuen Weg zur Darstellung der ß-Dinaphthoxanthyliumsalze. Von ihnen sind eine große Anzahl bekannt, vor allem aus den Arbeiten von Fosse, Rousseau und Lesage[12]).

	Cl	goldrote Nadeln	
	Br	rotorange	in festem Zustand
	Br_3	karminrot	
	J_3	dunkelbraun	
	$PtCl_6$ 2	leuchtend rot	
	$Br+HBr+3H_2O$	goldrote derbe Nadeln	

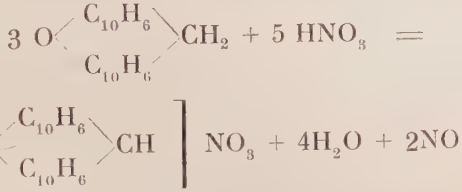
Ferner stellten Fosse und Lesage viele Doppelhalogenide mit Metall- und Metalloidhalogeniden dar, z. B. mit den Chloriden resp. Bromiden von Pt, Pd, Au, Hg, Cu, Pb, U, Mn, Fe, Co, Cd, Zn, Sn, Bi, Sb, As.

---

[12]) Fosse, Bl. (2) **27,** 512 ff.
C. r. **134,** 178. A. ch. (9) **6,** 50.
Rousseau, C. r. **133,** 236.
A. ch. (5), **28,** 165.
Fosse und Lesage, C. r. **140,** 1402; **141,** 625; **142,** 1543.

Die Darstellung erfolgte entweder durch Einwirkung von freiem Halogen auf ß-Naphthoxanthen, aus ß-Naphthoxanthydrol + konz. Halogenwasserstoffsäuren, resp. aus ß-Dinaphthoxanthyliumhalogenid + Metall- resp. Metalloidhalogenid.

Neu ist nun folgender Weg: ß-Dinaphthoxanthen wird, analog dem Dixanthylen, mit konz. Salpetersäure in Eisessiglösung behandelt. Es resultiert unter Stickoxydentwicklung eine blutrote Lösung, aus der ein prachtvoll kristallisierendes, rotes Nitrat erhalten wird.

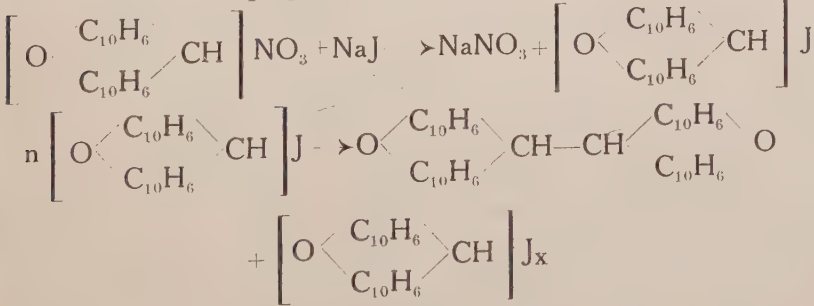


Dies diente zu den mannigfaltigsten Umsetzungen, mit HBr, $HClO_4$, NaBr, $NaClO_4$, NaJ. Ferner wurden Doppelsalze dargestellt mit $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $FeCl_3$, $HAuCl_4$, H_2PtCl_6. Bisher noch nicht dargestellt waren das Nitrat und das Perchlorat.

Durch Verseifen des kristallinen, roten Nitrats mit methylalkoholischer Kalilauge wurde die Pseudobase dargestellt; sie erwies sich als ß-Dinaphthoxanthydrol. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig ergab sie ß-Dinaphthoxanthen.

Merkwürdige Ergebnisse zeigte der Umsatz des kristallisierten Nitrats mit Natriumjodid in Eisessiglösung. Nimmt man auf 1 Mol Nitrat 1 Mol NaJ, so entsteht ein roter Körper, dessen Farbe sich verändert und schließlich in Dunkelbraun übergeht. Das erhaltene Produkt war uneinheitlich; aus ihm wurde durch Extraktion mit Toluol ein farbloser Körper, wahrscheinlich Bisdinaphthoxanthyl, durch Schütteln mit Tetrachlorkohlenstoff wurde ein feinkristallines, grünglitzerndes, dunkelbraunes Salz erhalten; das Lösungsmittel verfärbte sich violett (Jod).

Es scheint eine Disproportionierung einzutreten:

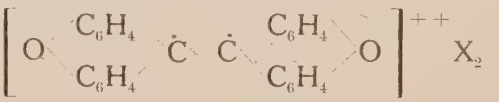


Dieser Vorgang erinnert auffällig an die oben erwähnte Disproportionierung des Dixanthyliumdijodids. Diese Disproportionierung zusammenfassend zu untersuchen, dürfte lohnend sein.

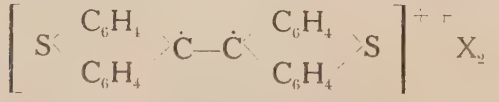
Ein Versuch, das ß-Dinaphthodixanthylen zu erhalten analog der Darstellung von Tetraphenyläthylen aus Diphenylbrommethan durch Abspaltung von HBr in der Hitze, schlug fehl. Die Bromierung führte zu einem rotvioletten Produkt, wahrscheinlich ein ß-Dinaphthoxanthyliumperbromid.

Nun wandten wir uns dem Thiodixanthylen zu. Es wurde durch Reduktion des Thioxanthons mit Zinkstaub und Eisessig, letzteres durch Kondensation von Phenylthiosalicylsäure mit Vitriolöl hergestellt. Die Vorschriften stammten von Mayer[13]), resp. Graebe und Schulteß[14]).

Aus Thiodixanthylen, Brom und Jod in Chlorbenzol — in allen anderen üblichen Lösungsmitteln ist Thiodixanthylen unlöslich — wurde ein karminrotes Bromid und ein schwarzes, grauschimmerndes Oktajodid erhalten. Die Darstellung von Farbsalzen durch direkte Oxydation mit HNO_3, $FeCl_3$, H_2O_2 und Bleitetraacetat blieben erfolglos. Immerhin ist die Existenz von Thiodixanthyliumsalzen nachgewiesen. Wir kennen somit folgende Reihen:

I. 

$X—Br_3, J_n, ClO_4, NO_3, FeCl_4, BF_4, AuCl_4, \frac{1}{2}(PtCl_6)$.

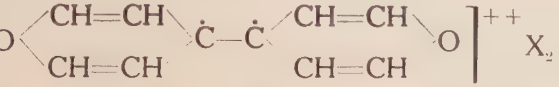
II. 

$X=J_n, Br_3$.

---

[13]) Mayer, B. **42**, 1136.
[14]) Mayer, B. **42**, 1135. — Graebe, Schulteß, A. **263**, 8.

Diesen schließen sich F. Arndts „Dipyryliumsalze“ an:

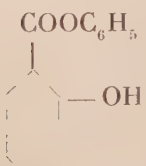
III. 

In all diesen Verbindungen ist die Farbe auf Chromophore im Sinne der modernen Farbentheorie zurückzuführen.

Experimenteller Teil.

I. Salze des Dixantylens.

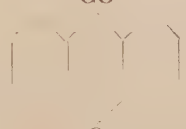
Salol



Es wurde nach den Angaben von Seifert[15]) dargestellt.

69 g Salicylsäure und 48 g Phenol wurden bei 135° zusammengeschmolzen und in kleinen Portionen mit 28 g Phosphoroxychlorid versetzt. Nach Beginn der Salzsäureentwicklung wurde auf 120° abgekühlt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Reaktionsprodukt, ein rötliches Öl, vom roten harzigen Rückstand in viel kaltes Wasser abgegossen. Es erstarrte sofort. Zur Entfernung von Säure wurde es mit einer 20%igen Sodalösung verrieben und dann aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 42°—43°.

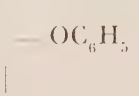
Xanthon[16])



[15]) Seifert, J. pr. (2) **31**, 472.
[16]) Vanino, II, 548.

Salol wurde mit Essigsäureanhydrid destilliert. Zuerst geht Essigsäure über. Die Ausbeute an Xanthon stieg nie über 40%. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt und aus Alkohol umkristallisiert. — Schwach gelbliche, lange Nadeln vom Smp. 174°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich gelb mit blauer Fluoreszenz.

Phenylsalicylsäure[17])



Salol wurde im Ölbad auf 280°—300° erhitzt und die berechnete Menge Natrium in kleinen Anteilen eingetragen. Zu Anfang war die Umsetzung äußerst heftig. Am Ende der Reaktion wurde noch solange auf 280° erhitzt, daß die gesamte Zeit der Einwirkung eine Stunde betrug. Nach dem Erkalten wurde zuerst etwas Alkohol, dann heißes Wasser bis zur vollständigen Lösung zugegeben. Nach dem Erkalten wurde mit kalter verdünnter Salzsäure fraktioniert gefällt. Zuerst fielen harzige Anteile, zum Schluß schon ziemlich reines Produkt. Mehrfaches Umlösen in Natronlauge und erneutes fraktioniertes Fällen ergab endlich ein farbloses Produkt.

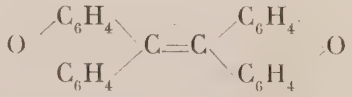
Umkristallisiert aus Alkohol; Smp. 111°—113°.

Überführung der Phenylsalicylsäure in Xanthon[17])

Die Säure wurde in der zehnfachen Menge konz. Schwefelsäure gelöst und $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Neutralisieren mit Natronlauge fiel das Xanthon aus.

Nach Umkristallisation aus Alkohol Smp. 174°

Dixanthylen[18])

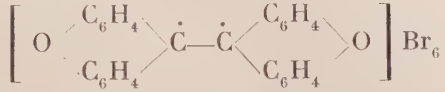


[17]) Graebe, B. **21,** 503.
[18]) Gurgenjanz und v. Kostanecki, B. **28,** 2310.

Xanthon wurde in Eisessig gelöst, mit Zinkstaub und von Zeit zu Zeit mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt. Nach kurzem Kochen schon schied sich eine schwach gelbliche Substanz ab, deren Menge rasch zunahm. Nach zwei Stunden war die Reduktion stets beendet. Es wurde abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und in heißem Benzol gelöst. Vom unverbrauchten Zink wurde abfiltriert und die heiße Benzollösung mit ca. $^1/_3$ ihres Volumens an starkem, kochendem Alkohol versetzt. Beim Abkühlen kristallisierte das Dixanthylen in kleinen, schwach gelblichen Kriställchen aus. Smp. gegen 315°.

Von konz. Schwefelsäure wird es mit gelbbrauner Farbe ohne Fluoreszenz gelöst.

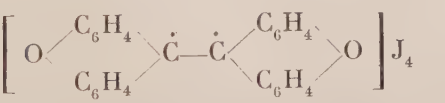
Dixanthylenperbromid[19])



Entstand als ziegelroter Niederschlag beim Zusammengeben verdünnter Lösungen der Komponenten in Schwefelkohlenstoff.

Es ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich. Gegen 220° zersetzt es sich.

Dixanthylentetrajodid[20])



Aus den berechneten Mengen der Komponenten in Schwefelkohlenstofflösung. Schwarzes Pulver. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Zersetzungspunkt 140°.

Versuche zur Darstellung von Dixanthylensalzen aus Dixanhylen nach Werner[21])

Dixanthylen wurde in Eisessig aufgeschlämmt und mit Natriumnitrit versetzt. Es entstand eine goldgelbe Lösung, die beim weiteren Erwärmen hellgelb wurde. Beim Abkühlen schieden sich kleine Nadeln vom Smp. 174° ab (Xanthon).

---

[19]) Gurgenjanz und v. Kostanecki, B. **28**, 2310. Ferner: Hantzsch, A. **349**, 31.
[20]) Hantzsch, A. **349**, 30.
[21]) Werner, B. **34**, 3307.

Wurde die goldgelbe Lösung mit konz. Salzsäure gekocht, so wurde dieLösung fast farblos und es fielen schwach gelbliche Nadeln aus, die nach dem Trocknen an der Luft beim Erhitzen ein Gas entwickelten und dann bei 174° schmolzen.

Nach dem Trocknen über Natronkalk im Vacuumexsikkator schmolz die Substanz ohne vorherige Gasentwicklung bei 174°. Die über Natronkalk getrocknete Substanz war reines Xanthon. Die an der Luft getrocknete enthielt dagegen Halogen. Der gefundene Cl-Wert stimmte auf die Formel:

Analyse: 0,1986 g Subst. 0,1230 g AgCl (Carius).
$C_{13}H_8O_2$. HCl ber. 15,1% Cl; 15,32% Cl.

Die bei der Oxydation des Dixanthylens mit nitrosen Gasen (aus Natriumnitrit und Eisessig) entstehende goldgelbe Lösung gab mit Natriumperchlorat (fein pulverisiert oder konz. wässerige Lösung, andernfalls fiel ein flockiger, weißer Niederschlag von Dixanthylen) einen roten Niederschlag. Auf Zusatz von Quecksilberchlorid in Salzsäure und Borfluorwasserstoffsäure entstanden ebenfalls rote Fällungen. Die Menge der Niederschläge war aber stets gering; nur durch häufiges Wiederholen des Versuches wurde eine zur Analyse hinreichende Menge des roten Perchlorats erhalten.

Rotes kristallines Pulver. In den üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Erhitzen Verpuffung.

Analyse: 0,2122 g Subst. 0,1084 g AgCl (Carius).
$[C_{26}H_{16}O_2](ClO_4)_2$ ber. 12,70% Cl; gef. 12,64% Cl.

Wurde in Eisessig aufgeschlämmtes Dixanthylen nach dem Oxydieren mit Natriumnitrit mit konz. Salpetersäure gekocht, so fielen schwach gelbliche Nadeln aus, die ebenfalls bei 174° schmolzen. Die Mischprobe mit reinem Xanthon ergab keine Depression.

Versuche zur Darstellung des Dixanthylennitrats

Wurde Dixanthylen in Eisessig aufgeschlämmt und in der Hitze mit konz. Salpetersäure versetzt, so entstand eine goldgelbe Lösung, die immer tieferfarbig und zuletzt tiefrot wurde. Dann war alles bis auf einen kleinen Rest gelöst. Bald aber trat unter NO_2-Entwicklung Entfärbung ein und aus der Lösung konnte nur noch Xanthon isoliert werden.

Bei gewöhnlicher Temperatur verlief die Reaktion sehr langsam. In weiteren Versuchen fand ich als günstigste Temperatur 60°—65°. Dann blieb die tiefrote Lösung erhalten.

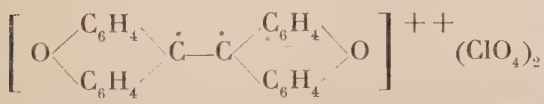
Dixanthylennitrat

2 g Dixanthylen wurden in 50 ccm Eisessig aufgeschlämmt und in der Kälte mit 8 ccm konz. HNO_3 (65%ig) versetzt. Auf kleiner leuchtender Flamme wurde schwach erwärmt (60° C) und dauernd gerührt. Allmählich ging unter geringer Stickoxydentwicklung das Dixanthylen in Lösung bis auf einen geringfügigen Rest, von dem abfiltriert wurde. Aus der blutroten Lösung kamen über Nacht rote Kristalle heraus. Smp. 183°—184° unter Zersetzung.

Analyse: 1) 4,580 mg Subst. 10,861 mg CO_2, 1,396 mg H_2O.
2) 4,784 mg Subst. 0,253 ccm N_2, 19° C, 755 mm Hg.

$[C_{26}H_{16}O_2](NO_3)_2$ ber.	64,45% C;	gef. 64,69% C
	3,33% H	3,41% H
	5,79% N	6,14% N

Dixanthylenperchlorat

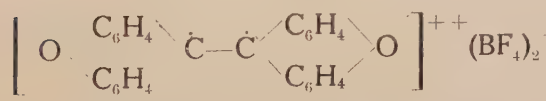


Eine Lösung von Dixanthylennitrat wurde mit 70%iger Überchlorsäure, resp. mit einer Lösung von Natriumperchlorat in Eisessig versetzt. Es fiel ein orangeroter Niederschlag.

Analyse: 1) 0,1852 g Subst. 0,0948 g Ag Cl
2) 0,2122 g Subst. 0,1084 g Ag Cl

$[C_{26}H_{16}O_2](ClO_4)_2$ ber.	12,70% Cl;	gef. 12,66% Cl
		12,64% Cl

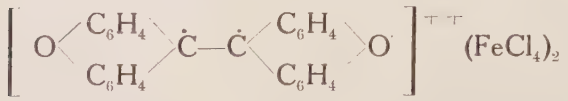
Dixanthylenborfluorid



Beim Versetzen einer Dixanthylennitratlösung mit Borfluorwasserstoffsäure fiel ein kristalliner roter Niederschlag.

Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Bei 265° Zersetzung unter Braunfärbung.

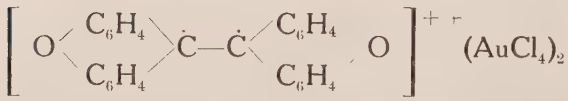
Eisenchloriddoppelsalz



Auf Zusatz einer Lösung von Eisenchlorid in konz. Salzsäure zur Dixanthylennitratlösung fiel ein orangeroter Niederschlag, der über Natronkalk, dann über Chlorcalcium getrocknet wurde. Etwas löslich in verdünnter Salzsäure, im übrigen unlöslich. Bei 260° Zersetzung.

Analyse: 1) 0,1478 g Subst. 0,0318 g Fe_2O_3
2) 0,1418 g Subst. 0,2126 g AgCl (Na_2CO_3-Schmelze)
$[C_{26}H_{16}O_2]$ $(FeCl_4)_2$ ber. 14,8% Fe; 37,5% Cl
gef. 15,05% Fe; 37,1% Cl

Goldchloriddoppelsalz

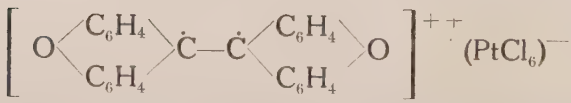


Eine Nitratlösung wurde mit Goldchlorwasserstoffsäure versetzt. Der orangerote Niederschlag wurde mit etwas kaltem Chloroform ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Orangerotes kristallines Pulver. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen Zersetzung.

Analyse: 0,1244 g Subst. 0,0468 g Au
$[C_{26}H_{16}O_2]$ $(AuCl_4)_2$ ber. 37,98% Au; gef. 37,62% Au.

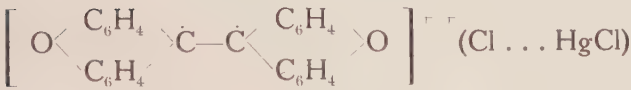
Platinchloriddoppelsalz



Dixanthylennitratlösung wurde mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Es fiel ein roter Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Chloroform auf Ton getrocknet wurde.

Analyse: 0,0432 g Subst. 0,0101 g Pt
$[C_{26}H_{16}O_2]$ $(PtCl_6)$ ber. 25,41% Pt; gef. 25,46% Pt.

Quecksilberchloriddoppelsalz



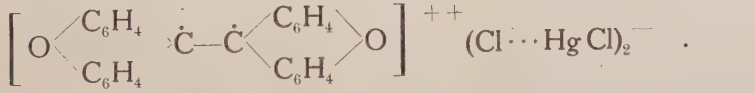
Quecksilberchlorid wurde in Eisessig gelöst und mit konz. Salzsäure versetzt, wobei eine kleine Menge $HgCl_2$ wieder ausfiel. Diese Lösung wurde in eine Dixanthylennitratlösung hineinfiltriert. Zuerst verfärbte sich die tiefrote Nitratlösung rotbraun, doch bald ging die Farbe in reines Rot über. Nach einigem Stehen fiel ein triefrotes Pulver.

Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß die Substanz nebenbei farblose Würfel enthielt. Zur Entfernung des mitausgefallenen $HgCl_2$ wurde die Substanz mit einer ziemlich konzentrierten Natriumlösung, dann mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nunmehr erwies sich die Substanz als einheitlich.

Analyse: 1) 0,2926 g Subst. 0,1518 g HgS
2) 0,2678 g Subst. 0,1386 g HgS
Gef. 44,72% Hg; 44,61% Hg.

berechnet für	% Hg
1 Dixanthylen + 2 $HgCl_2$ . .	44,42
„ + 1 $HgCl_3$ . .	30,06
„ + 2 $HgCl_3$ . .	41,18
„ + 1 $HgCl_4$ . .	28,55

Demnach scheint das Produkt die Zusammensetzung: $[C_{26}H_{16}O_2]$ 2 $HgCl_2$ zu besitzen. Die Konstitution ist vielfach zu deuten im Sinne der Formel:



Auch stark positivierte Derivate des Triphenylamins und Tetraphenyläthylens geben mit den höheren Chloriden von Metallen, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten, Additionsprodukte, welche dieselbe Farbe besitzen, wie die eigentlichen Farbsalze der betreffenden organischen Verbindungen. Die Untersuchung dieser Verbindungen steht noch aus.

Versuch zur Darstellung des Chlorids

Dixanthylen wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und über die Lösung, die sich in einem breiten Kolben befand (größere Oberfläche), Chlorgas in langsamem Strome geleitet. Es trat keine Farbreaktion ein.

Reaktion mit $AgClO_4$

Dixanthylen wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einer $AgClO_4$-Lösung versetzt. Es trat nur eine geringe Braunfärbung ein. Auch beim Erwärmen fiel kein rotes Perchlorat.

Versuche, das Dixanthylenperjodid aus Nitrat und Natriumpolyjodid herzustellen

1. Dixanthylennitrat wurde in Eisessig gelöst und mit einer Eisessig-jodjodnatriumlösung versetzt. Momentan entstand ein schwarzer Niederschlag, der sich aufhellte und beim Schütteln in einigen Minuten rein gelb war. Er erwies sich als freies Dixanthylen:

   in konz. Schwefelsäure gelbbraune Lösung ohne Fluoreszenz; in Schwefelkohlenstoff gelöst, gab er auf Zusatz einer Lösung von Brom in CS_2 einen ziegelroten Niederschlag.

Vorgang:

$$[R](NO_3)_2 + NaJ + J_2 \longrightarrow \underbrace{[R]J_4}_{\text{schwarz}}$$

$$\underbrace{[R]J_4}_{\text{schwarz}} + NaJ \longrightarrow NaJx + \underbrace{R}_{\text{gelblich}}$$

2. Nach den Angaben von Hantzsch dargestelltes Tetrajodid wurde in Eisessig aufgeschlämmt und mit einer Lösung von Jodnatrium in Eiessig versetzt. Es resultierte auch hier nach einigem Schütteln ein gelblicher Niederschlag von Dixanthylen.

3. Gegen Eisessig allein erwies sich das Tetrajodid als beständig.

4. Dixanthylennitrat wurde in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von Jodnatrium in Eisessig versetzt. Es fiel erst ein orangeroter Niederschlag, der auch schwarze Teilchen enthielt. Alsbald trat eine schmutzige Färbung auf, die sich beim weiteren Schütteln aufhellte und zuletzt gelblich war. Dieser Niederschlag erwies sich als Dixanthylen.

   Im Filtrat ließ sich durch Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff an der Violettfärbung freies Jod nachweisen.

5. Dixanthylen wurde in Eisessig aufgeschlämmt und mit einer Lösung von Jod in Eisessig versetzt. Es entstand ein schwarzes

Produkt, dem mit Schwefelkohlenstoff vorhandenes freies Dixanthylen entzogen wurde. Es entstand ein mit dem Hantzschschen Tetrajodid identsiches Produkt.

Wird jedoch eine Dixanthylennitratlösung (in Eisessig) mit einer Lösung von Jod in Eisessig versetzt, so entsteht eine tiefbraune Lösung; eine Fällung tritt nicht ein.

Verhalten des Perbromids gegen konzentrierte Schwefelsäure

Beim Übergießen des ziegelroten Perbromids mit konz. Schwefelsäure setzte eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung ein; der Bromwasserstoff enthielt etwas freies Brom.

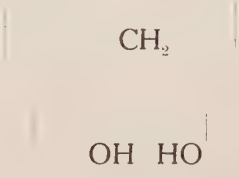
II. Salze des Dinaphthoxanthydrols.

ß-Methyldinaphthoxanthen

Oxydation des ß-Methyldinaphthoxanthens zum ß-Dinaphthoxanthon

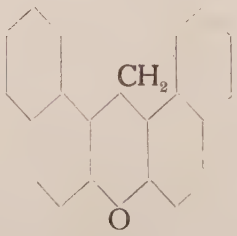
(Nach den Angaben von Clauß und Ruppel, J. pr. (2) **41,** 49.)
Die Oxydation verlief stürmisch; aus Eisessig erhielt ich dunkle, grauschimmernde, drusenförmige Kristalle; feinpulverisiert war es ein olivgrünes Pulver. Smp. 189°— 190° (anstatt 194°).
Löslich in Cloroform, Aceton, Benzol, sied. Eisessig; wenig löslich in heißem Alkohol; unlöslich in Äther.
In konz. Schwefelsäure löst es sich braun mit grüner Fluoreszenz.

Dioxy-ß-dinaphthylmethan[22])



Am günstigsten erwies sich die Methode von Abel, jedoch ist die angegebene Säuremenge zu reichlich.
100 g ß-Naphthol wurden in 600 ccm Eisessig unter Turbinieren in der Wärme gelöst, dann 600 ccm Wasser in kleinen Anteilen zugesetzt. Zur warmen Lösung wurden 62 ccm rauchende Salzsäure (37%) und 27 g Formalin (40%) zugefügt. In wenigen Minuten war alles erstarrt. Das Rohprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus sied. Alkohol umkristallisiert. Seidenglänzende verfilzte Nadeln vom Smp. 189°.

ß-Dinaphthoxanthen



wurde erhalten nach Wolff (B. **26,** 84) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf in Toluol suspendiertes Dioxydinaphthylmethan. In dem Maße, wie der Ringschluß eintritt, erfolgt Auflösung der Substanz. Nach 6stündigem Erhitzen im Ölbad auf 130° Ölbad-

[22]) Hosaeus, B. **25,** 3213;
Abel, B. **25,** 3477;
Wolff, B. **26,** 84.

temperatur hörte die Salzsäureentwicklung auf. Die rosafarbene Toluollösung wurde von der tiefrot gefärbten, harzigen, an der Kolbenwand anhaftenden Phosphorsäure abgegossen. Auf Zusatz von Alkohol — $^1/_3$ des Volumens der Toluollösung — fiel das ß-Dinaphthoxanthen in Form farbloser, feiner Nadeln vom Smp. 199°—200°. An der Luft verfärben sich die Nadeln im Laufe einiger Tage schwach rosa.

In konz. Schwefelsäure gelbgrüne Lösung mit grüner Fluoreszenz.

Versuche zur Oxydation des ß-Dinaphthoxanthens zum ß-Dinaphthoxanthon

10 g Naphthoxanthen wurden in 800 ccm sied. Eisessig gelöst und in kleinen Anteilen eine Lösung von 5 g CrO_3 in 100 ccm Eisessig eingetragen. Die zuerst braune Lösung wurde nach dreistündigem Kochen dunkelgrün. Der Eisessig wurde bis auf 200 ccm abdestilliert. Beim Erkalten erhielt ich braune Kriställchen vom Smp. 194°.

Konz. Schwefelsäure löst es hellbraun; grün fluoreszierende Lösung.

2) Zu einer schwach siedenden Suspension von 10 g ß-Dinaphthoxanthen in 200 ccm Eisessig wurde unter Turbinieren eine Lösung von 5 g CrO_3 in 100 ccm Eisessig zufließen gelassen. Nach dreistündigem Erwärmen wurde die Hälfte des Eisessigs — es war völlige Lösung eingetreten — abdestilliert. Es fiel ein blauviolettes Produkt.

Zur Reinigung wurde in heißem Benzol gelöst und die Lösung mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat erhielt ich nach dem Einengen wiederum ein blauviolettes Produkt. Es wurde abermals in Benzol gelöst und mit Alkohol versetzt. Nun fiel ein rosafarbenes Produkt, das einen Schmelzpunkt von 174°—175° zeigte.

In konz. Schwefelsäure löste es sich je nach Substanzmenge gelb bis braun mit starker grüner Fluoreszenz.

3) Weitere Versuche, das ß-Dinaphthoxanthen in Suspension zu oxydieren, zeigten gleiche Ergebnisse. Erhalten wurden blauviolette und rosafarbene Produkte, die insgesamt durch Umlösen in Benzol und Ausfällen mit Alkohol rosafarbene Produkte gaben. Die Schmelzpunkte waren zum Teil höchst unscharf; 179°—180°; 170°—176°; 175°—179° u.s.f.

Nach weiterem Umkristallisieren aus Alkohol wurden braune Nadeln vom Smp. 170°—171° erhalten. Die Substanz enthielt anscheinend Alkohol gebunden, denn durch achtstündiges Erhitzen auf 140° verlor sie 4,5% an Gewicht. Der Smp. war jetzt 184°—185°. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: braun mit grüner Fluoreszenz.

Weitere Mengen ß-Dinaphthoxanton wurden nach Versuch 1) dargestellt.

Versuche zur Reduktion des ß-Dinaphthoxanthons

1) Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig:

Es wurde in analoger Weise wie bei der Reduktion des Xanthons zum Dixanthylen verfahren.

Ein Gemisch von 5 g ß-Dinaphthoxanthon und 5 g Zinkstaub wurden in 200 ccm Eisessig suspendiert und 2 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Dann wurde erwärmt und turbiniert. Nach ca. 1½ Stunden waren keine braunen Kristalle des ß-Dinaphthoxanthons mehr vorhanden. Die dunkelbraune Lösung wurde filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich farblose Kristalle aus, die sich einwandfrei als Zinksalz erwiesen.

Der Rückstand wurde mit 300 ccm Benzol ausgekocht, heiß filtriert und das Filtrat zur Entfärbung — es war braun — mit Tierkohle gekocht. Hieraus erhielt ich gelbliche Nadeln vom Smp. 199°—201°.

Nach den Vorschriften von Wolff (B. **26**, 84) dargestelltes ß-Dinaphthoxanthen, das durch Liegen an der Luft eine Rosafärbung angenommen hatte, wurde in Toluol aufgelöst, mit Tierkohle gekocht, aus dem Filtrat durch starken Alkohol ausgefällt und zur weiteren Reinigung nochmals der gleichen Operation unterworfen. So erhielt ich ein Präparat, das den Smp. 200°—201° hatte.

Da ich in dem erhaltenen Reduktionsprodukt ß-Dinaphthoxanthen vermutete, machte ich eine Mischschmelzprobe und fand in drei Bestimmungen den Smp. zu 200°, 200°—201°, 200°. Somit unterlag es keinem Zweifel, daß es sich wirklich um ß-Dinaphthoxanthen handelte.

Mehrfache Wiederholungen der Reduktion zeigten dasselbe Ergebnis.

2) Reduktion mit Jodwasserstoffsäure:

5 g ß-Dinaphthoxanthon wurden mit 10 ccm konz. Jodwasserstoffsäure und 2 g rotem Phosphor im Bombenrohr 6 Stunden auf 160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Toluol gelöst und mit Alkohol gefällt. Durch nochmaliges Lösen in Toluol und Fällen mit Alkohol erhielt ich feine, farblose Nädelchen vom Smp. 199°—200°; sie erwiesen sich als ß-Dinaphthoxanthen.

Versuche zur Darstellung von Farbsalzen aus ß-Dinaphthoxanthen

Da ich in dem Reduktionsprodukt des ß-Dinaphthoxanthons ein ß-Dinaphthodixanthylen vermutete, behandelte ich es in analoger Weise wie Dixanthylen mit Salpetersäure:

Eine kleine Menge des Reduktionsproduktes wurde mit Eisessig versetzt. Es trat nur spurenweise Lösung ein, unter Auftreten von schwacher grüner Fluoreszenz. Nach der Zugabe von 3 bis 4 Tropfen konz. Salpetersäure trat augenblicklich starke Floureszenz auf, und die Kristalle gingen schnell mit roter Farbe in Lösung unter Entwicklung von Stickoxyden.

Diese Lösung gab mit 20%iger Überchlorsäure einen orangefarbenen Niederschlag. Im durchfallenden Lichte erschienen die Teilchen rot (rhodaminrot), im auffallenden Licht orange.

70%ige Überchlorsäure ergab orangeglitzernde Kriställchen; unterm Mikroskop: gelbbraune Nadeln.

Eine Lösung von Natriumperchlorat in Eisessig ergab ebenfalls orangeglitzernde Kriställchen.

In konz. Salzsäure aufgelöstes Eisen-3-chlorid erzeugte eine orangefarbene Fällung.

Mit Quecksilberchlorid und Salzsäure entstand eine leuchtendrote Fällung.

Über Nacht schieden sich aus der ursprünglichen roten Lösung schön kristallisierende, rote, glitzernde Kristalle ab, die sich als das Nitrat erwiesen.

Nachdem erkannt war, daß das Reduktionsprodukt des ß-Dinaphthoxanthons ß-Dinaphthoxanthen war, wurde auf anderem Wege dargestelltes ß-Dinaphthoxanthen in gleicher Weise mit konz. Salpetersäure behandelt.

ß-Dinaphthoxanthyliumnitrat

$$\left[O \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \!\!>\!\! \dot{C}H \right]^{+} NO_3$$

5 g ß-Dinaphthoxanthen wurden in 50 ccm Eisessig aufgeschlämmt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nun wurden 5 ccm konz. Salpetersäure zugefügt. Unter Stickoxydentwicklung entstand eine tiefrote Lösung, aus der über Nacht derbe rote Nadeln auskristallisierten. Zur Befreiung von Eisessig wurden sie über 50%ige Natronlauge im Vacuum, dann über Chlorcalcium getrocknet. Die Substanz ist unbegrenzt haltbar.

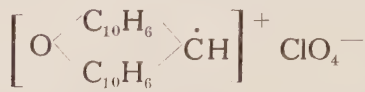
Löslich in Eisessig. Bei 140° tritt Zersetzung ein (Stickoxydentwicklung); der fast farblose Rückstand schmilzt gegen 310°.

Konzentrierte Schwefelsäure: orange ohne Fluoreszenz.

Analyse: 1) 4,963 mg Subst. 13,280 mg CO_2; 1,63 mg H_2O.
2) 3,082 mg Subst. 0,116 ccm N_2, 23° u. 755 mm Hg.

$[C_{21}H_{13}O](NO_3)$ ber. 73,45% C; gef. 73,00% C,
3,81% H; 3,67% H,
4,08% N. 4,29% N.

ß-Dinaphthoxanthyliumperchlorat



10 g ß-Dinaphthoxanthen wurden in 100 ccm Eisessig aufgeschlämmt und bis eben zum Sieden erwärmt und mit 10 ccm konz. Salpetersäure versetzt. Nach 2—3 Minuten war alles gelöst. Die tiefrote Lösung wurde noch ca. 10 Minuten erwärmt.

1) Zu der einen Hälfte wurden 8 ccm 20%ige Überchlorsäure hinzugefügt. Es fiel ein dicker, orangefarbener Brei. Getrocknet, stellt es ein ziegelrotes Pulver dar.

2) Zur anderen Hälfte wurden 2,5 ccm 70%ige Überchlorsäure gegeben. Es fiel ein rotbraunes, kristallines Salz.

Beide Substanzen verpuffen beim Erhitzen. In den üblichen Lösungsmitteln sind sie unlöslich.

Analyse: 3,215 mg Subst. 0,288 mg Cl.

$[C_{21}H_{13}O]$ (ClO_4) ber. 9,31% Cl; gef. 8,96% Cl.

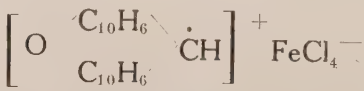
Zinkchloriddoppelsalz

5 g ß-Dinaphthoxanthen wurden in 50 ccm Eisessig aufgeschlämmt, zum Sieden erhitzt, mit 5 ccm konz. Salpetersäure oxydiert und die entstandene tiefrote Lösung mit einer Lösung von 6 g Chlorzink in 50 ccm Eisessig versetzt. Momentan fallen rote, glitzernde Nadeln aus.

Quecksilberchloriddoppelsalz

In bekannter Weise wurde die tiefrote Lösung bereitet und mit einer Lösung von 14 g Quecksilberchlorid in 16 g 25%iger Salzsäure versetzt. Es fiel ein leuchtendroter Niederschlag; unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

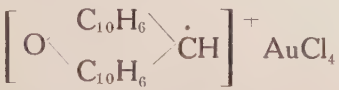
Eisenchloriddoppelsalz



Aus 5 g ß-Dinaphthoxanthen wurde die rote Lösung bereitet und diese mit einer Lösung von 8 g Ferrichlorid in konz. Salzsäure versetzt. Es fiel ein orangefarbiger Niederschlag, der zuerst im Vacuum über Natronlauge (1:1), dann über Natronkalk, endlich über Chlorcalcium getrocknet wurde. In verdünnter Salzsäure war er etwas löslich.

Analyse: 1) 0,2104 g Subst. 0,3482 g Fe_2O_3;
2) 0,1986 g Subst. 0,2368 g AgCl (Sodaschmelze).
ber. 11,66% Fe; 29,62% Cl;
gef. 11,57% Fe; 29,50% Cl. $[C_{21}H_{13}O]FeCl_4$.

Goldchloriddoppelsalz



0,5 g kristallisiertes ß-Dinaphthoxanthyliumnitrat wurde in 20 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure versetzt. Es fiel ein leuchtendrotes Salz, das über Natronlauge, Natronkalk und Chlorcalcium getrocknet wurde.

In den üblichen Lösungsmitteln ist es unlöslich; beim Erhitzen Zersetzung.

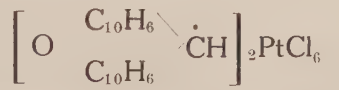
Analyse: 0,1144 g Subst. 0,0360 g Au;
0,1796 g Subst. 0,0568 g Au.
$[C_{21}H_{13}O]AuCl_4$ ber. 31,80% Au; gef. 31,47% resp. 31,63% Au.

Platinchloriddoppelsalz

0,2 g kristallisiertes ß-Dinaphthoxanthyliumnitrat wurde in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 4 ccm einer Platinchlorwasserstoffsäure (1 ccm Lösung = 25 mg $PtCl_4$) versetzt. Es fiel ein dunkelbraunes Salz mit grünem Oberflächenglanz. Es wurde zuerst über Natronlauge, dann über Natronkalk und Chlorcalcium getrocknet.

In den üblichen Lösungsmitteln unlöslich; beim Erhitzen Zersetzung.

Die Platinbestimmung ergab einen Wert, der für die Formel spricht:



(Auch das Bromid kristallisiert mit einem Mol Eisessig.)

Analyse: 1) 0,1898 g Subst. 0,0358 g Pt;
2) 0,1802 g Subst. 0,0346 g Pt.
Ber. für $[C_{21}H_{13}O]_2PtCl_6$ 20,12% Pt.
Ber. für $[C_{21}H_{13}O]_2PtCl_6 \cdot CH_3COOH$ 18,95% Pt;
Gef. 18,9% Pt; 19,2% Pt.

ß-Dinaphthoxanthyliumbromid

$$\left[O \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \dot{C}H \right] Br \cdot CH_3COOH$$ [23])

1) 5 g ß-Dinaphthoxanthen wurden in 50 ccm Eisessig aufgeschlämmt und kurz zum beginnenden Sieden erhitzt, mit 5 ccm konz. Salpetersäure versetzt, und nachdem völlige Lösung eingetreten war, wurde die tiefrote Lösung mit 3 ccm 50%iger Bromwasserstoffsäure versetzt. Es fiel ein orangefarbenes Salz mit geringem grünem Reflex. Smp. 220°.

2) 5 g kristalliertes ß-Dinaphthoxanthyliumnitrat wurde in 50 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 3 g Natriumbromid in 20 ccm Eisessig versetzt. Es fiel ein orangefarbenes Salz mit goldigem und grünem Reflex.

Beide Salze waren in Bromwasserstoffsäure leicht löslich und kristallisierten hieraus in Form von goldroten, derben Nadeln.

Das Präparat ist identisch mit der von F o s s e [24]) beschriebenen Verbindung.

ß-Dinaphthoxanthyliumjodid

$$\left[O \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \dot{C}H \right]^+ J_3$$

1) 5 g kristallisiertes ß-Dinaphthoxanthyliumnitrat wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 2,2 g Natriumjodid (1 Mol) in 50 ccm Eisessig versetzt. Es fiel zuerst ein tiefroter Niederschlag, dessen Farbe in ein schmutziges Braun überging.

Durch Extrahieren mit Toluol wurde dem braunen Produkt ein farbloser Körper entzogen, der in kleinen Nadeln kristallisiert, sich an der Luft schwachrosa färbt und gegen 310° schmilzt. Demnach schien es Bisdinaphthoxanthyl zu sein.

Durch Schütteln mit Tetrachlorkohlenstoff wurde ein feinkristallines, dunkelbraunes Salz erhalten; das Lösungsmittel verfärbte sich violett (freies Jod).

2) 5 g kristallisiertes ß-Dinaphthoxanthyliumnitrat wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 11 g Natriumjodid (5 Mol) in 50 ccm Eisessig versetzt.

---

[23]) F o s s e beschreibt im Bl. (2) **27**, 512 ein Bromid: $[C_{21}H_{13}O]$ Br · CH_3COOH, rote, grünreflektierende Prismen; Smp. 218°—220°; leicht löslich in Bromwasserstoffsäure, kristallisiert hieraus in goldroten, derben Nadeln.

[24]) Siehe Anmerkung [23]).

Es fiel ein dunkelroter Niederschlag, der erst über Natronlauge (1:1), dann über Chlorcalcium getrocknet wurde.

In den üblichen Lösungsmitteln unlöslich; beim Erhitzen Zersetzung.

Analyse: 3,220 mg Subst. 1,609 mg J.

$[C_{21}H_{13}O]J_3$ ber. 50,01 J; gef. 49,97% J.

Verseifungsversuche zur Gewinnung der Farbbase (Pseudobase)

Folgende zwei Versuche wurden parallel ausgeführt:

2 g ß-Dinaphthoxanthyliumnitrat resp. 2 g ß-Dinaphthoxantyliumperchlorat wurden mit je 100 ccm methylalkoholischer Kalilauge (1:5) am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Das Nitrat veränderte sich nach einigen Stunden vollständig; das Perchlorat war unvergleichlich schwerer angreifbar.

Zuerst erhielt ich eine schwachgelbliche Substanz, die durch Umkristallisieren aus Äthanol reinweiß erhalten wurde. Am Licht wird die Substanz nach einigen Tagen etwas gelblich.

Der Schmelzpunkt soll 114° sein[25]); die erhaltene Substanz sintert bei 135° zusammen, war also nicht ganz reines ß-Dinaphthoxanthydrol. In konz. Schwefelsäure löst sie sich orange mit grüner Fluoreszenz. Mit konz. Salzsäure gibt sie das rote, kristalline Chlorid, desgleichen mit konz. Bromwasserstoffsäure das orangefarbene Bromid, mit grünem Oberflächenglanz. Konzentrierte Salpetersäure löst es tiefrot, und diese Lösung gibt mit Natriumperchlorat resp. Überchlorsäure eine orangerote Fällung von ß-Dinaphthoxanthyliumperchlorat.

Reduktion der Pseudobase zum ß-Dinaphthoxanthen

Die Reduktion erfolgte in Eisessigiösung mit Zinkstaub und etwas verdünnter Salzsäure. Dann wurde in viel Wasser gegossen und der ausgefallene Kristallbrei mit Toluol extrahiert. Die rosafarbene Toluollösung wurde mit siedendem Alkohol versetzt. Es fielen farblose Nädelchen vom Smp. 200°. Eine Mischprobe schmolz bei 199° – 200°. Es war also ß-Dinaphthoxanthen entstanden.

---

[25]) Fosse, Bl. (3) **27**, 517.
Beilstein, Erg.-Bd. 3, 586.

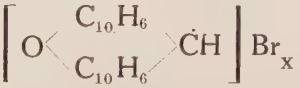
Versuch zur Darstellung von ß-Dinaphthodixanthylen

Bromieren von ß-Dinaphthoxanthen

Es wurde analog den Angaben Vaninos zur Darstellung des Tetraphenyläthylens über Diphenylbrommethan verfahren.

50 g ß-Dinaphthoxanthen vom Smp. 199°—200° wurden im Ölbad auf 220° bis 230° erhitzt und zu der Schmelze 10 ccm Brom, also rund 30 g Brom, tropfenweise zugefügt. Es trat eine heftige Bromwasserstoffentwicklung ein. Die Schmelze wurde allmählich immer steifer. Am Ende wurde die Temperatur auf 250° erhöht, bis die Bromwasserstoffentwicklung beendet war. Ich erhielt eine leicht zerbröckelnde tiefviolette, grünschillernde Schmelze; Strich auf Ton: tief blauviolett.

Vermutlich wurde ein Perbromid des ß-Dinaphthoxanthydrols erhalten:



[26]).

Eine Verseifung mit alkoholischem Kali gelang nicht; das Produkt blieb unangegriffen.

Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure tritt starke Bromwasserstoffentwicklung ein.

Beim trockenen Erhitzen entweicht Bromwasserstoff; die Substanz verkohlt.

Die trockene Destillation eines Gemenges von einem Teil der erhaltenen Substanz mit einem Teil ß-Dinaphthoxanthen ergab eine starke Bromwasserstoffentwicklung. Es entstand eine schwarze Schmelze, die sich unter Verkohlung zersetzte.

III. Salze des Thiodixanthylens.

Thioxanthon[27])

---

[26]) Fosse beschreibt ein Perbromid: $[C_{21}H_{13}O]\ Br_3$ karminrot. Bl. (2) **27,** 512.

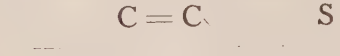
[27]) C. Graebe und O. Schulteß, A. **263,** 8;
J. H. Ziegler, B. **23,** 2471;
F. Mayer, B. **42,** 1134; C. **1909** (1), 1573.

In auf 100° erwärmte konz. Schwefelsäure trägt man Phenylthiosalicylsäure ein — auf 1 g derselben 5 ccm konz. Schwefelsäure und erwärmt noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade. Auf Zusatz von Wasser fällt das Thioxanthon aus. Es wird zur Entfernung von unveränderter Phenylthiosalicylsäure mit verdünntem Ammoniak gewaschen. Durch Umkristallisieren aus Chloroform erhält man es in gelben Nadeln vom Smp. 209°.

Löslich in heißem Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform; wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Konzentrierte Schwefelsäure löst es braun mit grüner Fluoreszenz.

Thiodixanthylen[28])

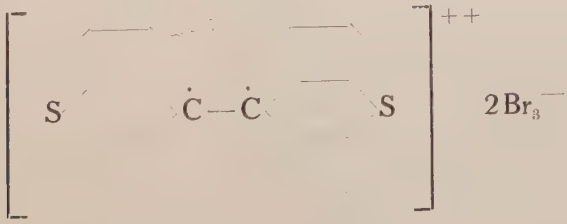


40 g Thioxanthon wurden in 300 ccm Eisessig in der Siedehitze gelöst, mit 40 g Zinkstaub und mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Im Moment des Eintropfens entstand eine braune Färbung, die alsbald wieder verschwand. Allmählich schied sich ein graues Pulver aus, dessen Menge ständig zunahm. Nach ca. 3 Stunden war die Reduktion beendet. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und der Rückstand zur Entfernung des Zinks mehrfach mit Salzsäure ausgekocht (D = 1,19). Durch Umkristallisieren aus Chlorbenzol erhielt ich schwachgelbliche kleine Nadeln vom Smp. 346°.

Zur Prüfung auf Zink wurde eine Probe verglüht; es verblieb kein gelbes Zinkoxyd.

Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit roter Farbe. Der Schmelzpunkt ist unscharf 345° -350°; vorher tritt Erweichung ein.

Thiodixanthylenperbromid



[28]) F. Mayer, B. **42**, 1136, C. **1909** (1), 1573.

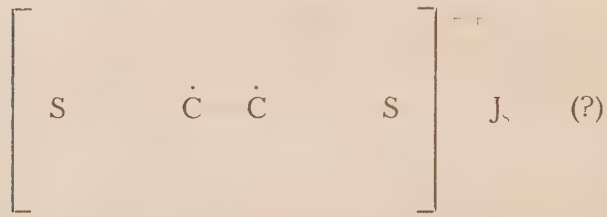
2 g Thiodixanthylen wurden in 100 ccm Chlorbenzol unter Erwärmung gelöst und, nach gelindem Abkühlen, mit einer Lösung von 2,5 g Brom in 50 ccm Benzol versetzt. Es fiel ein kaminrotes, feinkristallines Salz.

In den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, mit konz. Schwefelsäure entwickelt es Bromwasserstoff.

Das Salz zersetzt sich allmählich unter Bromwasserstoffabgabe; es scheint Kernbromierung einzutreten.

Analyse: 0,1892 g Subst. 0,2436 g AgBr (Carius);
0,1684 g Subst. 0,2104 g AgBr (Carius);
$(C_{26}H_{16}S_2)\,Br_6$ ber. 55,00% Br; gef. 54,79 und 53,17% Br.

Thiodixanthylenperjodid



2 g Thiodixanthylen wurden in 100 ccm Chlorbenzol unter Erwärmen gelöst und mit einer Lösung von 4 g Jod in 50 ccm Benzol versetzt. Es fiel nach einigem Stehen ein schwarzes, grauschimmerndes Salz. In den üblichen Lösungsmitteln unlöslich.

Berechnet für $(C_{26}H_{16}S_2)\,J_4$ 56,41% J
„ „ $(C_{26}H_{16}S_2)\,J_6$ 66,00% J
„ „ $(C_{26}H_{16}S_2)\,J_8$ 72,13% J.

Analyse: 0,3524 g Subst. 0,4696 g AgJ
0,5006 g Subst. 0,6688 g AgJ
$(C_{26}H_{16}S_2)\,J_8$ ber. 72,13% J; gef. 72,03% J; 72,22% J.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Brunnert, wurde am 9. Dezember 1902 als Sohn des Kaufmanns Heinrich Brunnert und seiner Ehefrau Marie, geborene Fischer, in Bochum geboren. Ich bin katholischer Konfession. Nach vierjährigem Besuche der Volksschule zu Bochum wurde ich Ostern 1913 in die Sexta der Oberrealschule I zu Bochum aufgenommen und erlangte dort Ostern 1922 das Zeugnis der Reife. Ich widmete mich alsdann dem Studium der Chemie, Physik und Volkswirtschaft an der Universität Leipzig. Im Sommer-Semester 1925 ging ich nach Bonn und studierte dort Chemie, Physik und Geologie. Das erste Verbandsexamen legte ich Ende Winter-Semester 1925/26, das zweite Verbandsexamen Ende Sommer-Semester 1927 in Bonn bei Herrn Professor Dr. Dr. h. c. P. Pfeiffer ab. Mit der vorliegenden Dissertation begann ich im September 1927 unter der Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. R. Wizinger. Mit Beginn des S.-S. 1928 erhielt ich am Bonner Chem. Institut eine Hilfsassistentur (Oberlehrer-Praktikum), die ich bis zum Ende des S.-S. 1929 verwaltete. Am 29. Januar 1930 bestand ich die mündliche Promotionsprüfung.